Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 37/50 // (A01N 37/50, 43:828, 43:80)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

30. September 1999 (30.09.99)

WO 99/48370

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/01917

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. März 1999 (22.03.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 12 761.8

24, März 1998 (24.03.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Breslauer Strasse 6, D-67105 Schifferstadt (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). AM-MERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: FUNGICIDE MIXTURES BASED ON TRIPLE OXIME ETHER DERIVATIVES AND RESISTANCE INDUCTORS
- (54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON TRIPELOXIMETHER-DERIVATEN UND RESISTENZIN-**DUKTOREN**

$$\begin{array}{c|c}
R^4 & & & \\
R^5 & & & \\
N & & & \\
0 & & & \\
R^6 & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^2 \\
M & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
(R^2)_m \\
M & & \\
\end{array}$$

(57) Abstract

The invention relates to fungicide mixtures comprised as active components a) phenylacetic acid derivatives of formula (I) in which the substituents and the index have the meanings cited in the description, and the salts thereof, and b) at least one compound of formulas (II) to (III) in a synergistically effective quantity.

(57) Zusammenfassung

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten a) Phenylessigsäurederivate der Formel (I), in der die Substituenten und der Index die in der Beschreibung genannte Bedeutung haben, sowie deren Salze, und b) mindestens eine Verbindung der Formeln (II) bis (III) in einer synergistisch wirksamen Menge.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	ւս	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL.	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	ŲZ	Usbekistan
CG .	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	¥U	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		-
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Fungizide Mischungen auf der Basis von Tripeloximether-Derivaten und Resistenzinduktoren

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen, die
 - a) Phenylessigsäurederivate der Formel I

- in der die Substituenten und der Index die folgende Bedeutung haben:
 - X NOCH3, CHOCH3, CHCH3;
- 25 Y O, NR
 - R^1,R unabhängig voneinander Wasserstoff und C_1 - C_4 -Alkyl;
- R^2 Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_4 -Alkoxy;
 - m 0, 1 oder 2, wobei die Reste R² verschieden sein können, wenn m für 2 steht;
- Wasserstoff, Cyano, $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Halogenalkyl$, $C_3-C_6-Cycloalkyl$;
 - R4, R6 unabhängig voneinander Wasserstoff,
- C1-C10-Alkyl, C3-C6-Cycloalkyl, C2-C10-Alkenyl,
 C2-C10-Alkinyl, C1-C10-Alkylcarbonyl, C2-C10-Alkenylcarbonyl, C3-C10-Alkinylcarbonyl oder C1-C10-Alkylsulfonyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig
 halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy,
 Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl,

2

 $C_1-C_6-Alkylsulfonyl$, $C_1-C_6-Alkylsulfoxyl$, $C_1-C_6-Alkoxy$, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_6 -Alkoxycarbonyl, C_1-C_6 -Alkylthio, C1-C6-Alkylamino, Di-C1-C6-alkylamino, $C_1-C_6-Alkylaminocarbonyl$, $Di-C_1-C_6-alkylaminocarbonyl$, C₁-C₆-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminothiocarbonyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C3-C6-Cycloalkyloxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy und Hetarylthio, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl, $\texttt{C}_1 \texttt{-} \texttt{C}_6 \texttt{-} \texttt{Alkylsulfonyl}, \ \texttt{C}_1 \texttt{-} \texttt{C}_6 \texttt{-} \texttt{Alkylsulfoxyl}, \ \texttt{C}_3 \texttt{-} \texttt{C}_6 \texttt{-} \texttt{Cyclo-}$ alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkyloxycarbonyl, C1-C6-Alkylthio, C1-C6-Alkylamino, $Di-C_1-C_6-Alkylamino$, $C_1-C_6-Alkylaminocarbonyl$, Di-C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C₁-C₆-Alkylaminothiocarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C2-C6-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio

Aryl, Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Hetaryl, Hetaryl-carbonyl oder Hetarylsulfonyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl, C1-C6-Alkylcarbonyl, C1-C6-Alkylsulfonyl, C3-C6-Cycloalkyl, C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Alkylsulfoxyl, C3-C6-Cycloalkyl, C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Halogenalkoxy, C1-C6-Alkylamino, Di-C1-C6-Alkylamino, C1-C6-Alkylthio, C1-C6-Alkylamino, Di-C1-C6-Alkylamino, C1-C6-Alkylaminocarbonyl, Di-C1-C6-Alkylaminocarbonyl, C1-C6-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C1-C6-Alkylaminothiocarbonyl, C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkenyl-oxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl, Hetaryloxy oder C(=NOR⁷)-An-R⁸;

R⁵ Wasserstoff,

oder $C = NOR^7 - A_n - R^8$;

5

10

15

20

25

30

35

40

45

C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl,

3

Aminothiocarbonyl, Halogen, C1-C6-Alkylaminocarbonyl, $Di-C_1-C_6-alkylaminocarbonyl$, $C_1-C_6-Alkylaminothio-basedonyl$ carbonyl, $Di-C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfoxyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, $C_1-C_6-Alkylamino$, $Di-C_1-C_6-alkylamino$, $C_2-C_6-Alkenyloxy$, C3-C6-Cycloalkyl, C3-C6-Cycloalkyloxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Aryl, Aryloxy, Aryl-C1-C4-alkoxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₄-alkylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, $\label{eq:hetaryl-C1-C4-alkoxy} \\ \text{Hetaryl-C1-C4-alkoxy, Hetarylthio, Hetaryl-C1-C4-alkyl-} \\$ thio, wobei die cyclischen Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, C1-C6-Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfoxyl, C₃C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminothiocarbonyl, $Di-C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl, C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio und $C (=NOR^7) - A_n - R^8$;

25

30

5

10

15

20

C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Heterocyclyl, Aryl, Hetaryl, wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminotarbonyl, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfoxyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C₁-C₆-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy;

40

45

35

wobei

A für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und wobei der Stickstoff Wasserstoff oder $C_1\text{-}C_6\text{-}Alkyl$ trägt;

4

n 0 oder 1 bedeutet;

 R^7 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet und

5 R^8 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet,

sowie deren Salze,

und

10

b) mindestens einem Fungizid ausgewählt aus Fungiziden der Formeln II bis III

15

20

25

30

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, fungizide Mischungen zur Verfügung zu stellen, die eine gute, über die Wirksamkeit der Mischungskomponenten allein hinausgehende fungi-35 zide Wirkung, insbesondere gegen Pilzerkrankungen in Reis zeigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Mischungen gemäß Anspruch 1 gelöst.

40 Die Verbindungen der Formel I sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben (WO 97/15552).

Die Fungizide der Formeln II bis III sind ebenfalls bekannt und in der Literatur beschrieben. Darüber hinaus sind sie unter den nachfolgend in Klammern genannten Handelsnamen kommerziell erhältlich:

5

II: EP 313,512, vorgeschlagener Common name: Acibenzolar (Handelsname: Bion®, Fa. Novartis)

III: Common name: Probenazol (Handelsname Oryzamate®, Fa. Meiji
Seika)

Die Verbindungen I können bei der Herstellung aufgrund ihrer C=C und C=N Doppelbindungen als E/Z-Isomerengemische anfallen, die z.B. durch Kristallisation oder Chromatographie in üblicher Weise 10 in die Einzelverbindungen getrennt werden können.

Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für 15 die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säureoder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz oder tierischen Schädling erfolgen.

In Bezug auf die C=X Doppelbindung werden hinsichtlich ihrer Wirksamkeit die E-Isomere der Verbindungen I bevorzugt (Konfiguration bezogen auf die $-OCH_3$ bzw. die $-CH_3$ -Gruppe im Verhältnis zur $-CO_2R^1$ Gruppe).

In Bezug auf die $-C(R^3)=NOCH_2-$ Doppelbindung werden hinsichtlich ihrer Wirksamkeit die cis-Isomere der Verbindungen I bevorzugt (Konfiguration bezogen auf den Rest R^3 im Verhältnis zur $-OCH_2-$ Gruppe).

Bei der eingangs angegebenen Definitionen der Verbindungen I wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Gruppen stehen:

35 Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

30

Alkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4, 6 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl,

- 40 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,
 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl,
 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methyl pentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl,
 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl,
- 45 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,

1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1- Ethyl-2-methylpropyl;

6

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 6 Kohlenstoffatomen, wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl,

- 10 Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;
- 15 Cycloalkyl: monocyclische Alkylgruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffringgliedern, z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;
- Alkenyl: geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 20 6 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 3-Pentenyl, 3-Pentenyl,
- 25 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl,
 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl,
- 30 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl,
 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl,
 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl,
 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl,
 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl,
- 35 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Di-methyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl,
- 40 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl,
 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl,
 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl,
 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1- Ethyl-1-methyl-2-propenyl,
- 45 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

PCT/EP99/01917 WO 99/48370

7 Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Alkinylgruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C2-C6-Alkinyl wie Ethinyl, 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 5 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 10 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl; Heterocyclyl bzw. Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio und Heteroungesättigte mono- oder polycyclische Heterocyclen, die ein bis

- 15 cyclylamino: drei- bis sechsgliedrige, gesättigte oder partiell drei Hereroatome ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten, und welche direkt bzw. (Heterocyclyloxy) über ein Sauerstoffatom oder (Heterocyclylthio)
- 20 über ein Schwefelatom oder (Heterocyclylamino) über ein Stickstoffatom an das Gerüst gebunden sind, wie z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, Oxiranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazoldinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl,
- 25 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-
- 30 3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydro-fur-4-yl, 2,3-Dihydro-fur-5-yl, 2,5-Dihydro-fur-2-yl, 2,5-Dihydro-fur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydro-
- 35 thien-3-yl, 2,3-Dihydrothien-4-yl, 2,3-Dihydrothien-5-yl, 2,5-Dihydrothien-2-yl, 2,5-Dihydrothien-3-yl, 2,3-Dihydropyrrol-2-yl, 2,3-Dihydropyrrol-3-yl, 2,3-Dihydropyrrol-4-yl, 2,3-Dihydropyrrol-5-yl, 2,5-Dihydropyrrol-2-yl, 2,5-Dihydropyrrol-3-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-3-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-4-yl,
- 40 2,3-Dihydroisoxazol-5-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-4-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-5-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-3-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-4-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-5-yl, 2.3-Dihydroisopyrazol-3-yl, 2.3-Dihydroisopyrazol-4-yl, 2.3-Dihydroisopyrazol-5-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-3-yl, 4,5-Dihydroiso-
- 45 pyrazol-4-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-5-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-3-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-4-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydro-

PCT/EP99/01917 WO 99/48370

oxazol-5-yl, 4,5-Dihydrooxazol-3-yl, 4,5-Dihydrooxazol-4-yl, 4,5-Dihydrooxazol-5-yl, 2,5-Dihydrooxazol-3-yl, 2,5-Dihydrooxazol-4-y1, 2,5-Dihydrooxazol-5-y1, 2,3-Dihydrothiazol-2-y1, 2,3-Dihydrothiazol-4-yl, 2,3-Dihydrothiazol-5-yl, 4,5-Dihydro-

- 5 thiazol-2-yl, 4,5-Dihydrothiazol-4-yl, 4,5-Dihydrothiazol-5-yl, 2,5-Dihydrothiazol-2-yl, 2,5-Dihydrothiazol-4-yl, 2,5-Dihydrothiazol-5-yl, 2,3-Dihydroimidazol-2-yl, 2,3-Dihydroimidazol-4-yl, 2,3-Dihydroimidazol-5-yl, 4,5-Dihydroimidazol-2-yl, 4,5-Dihydroimidazol-4-yl, 4,5-Dihydroimidazol-5-yl, 2,5-Dihydroimidazol-
- 10 2-yl, 2,5-Dihydroimidazol-4-yl, 2,5-Dihydroimidazol-5-yl, 2-Morpholinyl, 3-Morpholinyl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 3-Tetrahydropyridazinyl, 4-Tetrahydropyridazinyl, 2-Tetrahydropyrimidinyl, 4-Tetrahydropyrimidinyl, 5-Tetrahydropyrimidinyl, 2-Tetrahydropyrazinyl, 1,3,5-Tetrahydrotriazin-2-yl,
- 15 1,2,4-Tetrahydrotriazin-3-yl, 1,3-Dihydrooxazin-2-yl, 1,3-Dithian-2-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 3,4,5,6-Tetrahydropyridin-2-yl, 4H-1,3-Thiazin-2-yl, 4H-3,1-Benzothiazin-2-yl, 1,1-Dioxo-2,3,4,5-tetrahydrothien-2-yl, 2H-1,4-Benzothiazin-3-yl, 2H-1,4-Benzoxazin-3-yl, 1,3-Dihydro-20 oxazin-2-yl, 1,3-Dithian-2-yl,

Aryl bzw. Aryloxy, Arylthio, Arylcarbonyl und Arylsulfonyl: aromatische mono- oder polycyclische Kohlenwasserstoffreste welche direkt bzw. (Aryloxy) über ein Sauerstoffatom (-O-) oder

- 25 (Arylthio) ein Schwefelatom (-S-), (Arylcarbonyl) über eine Carbonylgruppe (-CO-) oder (Arylsulfonyl) über eine Sulfonyl· gruppe (-SO₂-) an das Gerüst gebunden sind, z.B. Phenyl, Naphthyl und Phenanthrenyl bzw. Phenyloxy, Naphthyloxy und Phenanthrenyloxy und die entsprechenden Carbonyl- und Sulfonylreste;
- 30 Hetaryl bzw. Hetaryloxy, Hetarylthio, Hetarylcarbonyl und Hetarylsulfonyl: aromatische mono- oder polycyclische Reste welche neben Kohlenstoffringgliedern zusätzlich ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Sauer-
- 35 stoff- oder ein Schwefelatom oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom enthalten können und welche direkt bzw. (Hetaryloxy) über ein Sauerstoffatom (-O-) oder (Hetarylthio) ein Schwefelatom (-S-), (Hetarylcarbonyl) über eine Carbonylgruppe (-CO-) oder (Hetarylsulfonyl) über eine Sulfonylgruppe (-SO2-) an das Gerüst 40 gebunden sind, z.B.
- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 45 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl,

1,2,4-Triazol-3-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;

WO 99/48370

5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefeloder Sauerstoffatom oder ein Sauerstoff oder ein Schwefelatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder ein
Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglieder enthalten

stoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl,

5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl,

15 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,3,4-Triazol-2-yl;

- benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein
 bis drei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können;
- über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome bzw. ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien- 1,4-diylgruppe verbrückt sein können, wobei diese Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst gebunden sind;
- 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl,

10

- 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl und 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl;
- benzokondensiertes 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, z.B. Chinolin, Isochinolin, Chinazolin und Chinoxalin,
- 10 bzw. die entsprechenden Oxy-, Thio-, Carbonyl- oder Sulfonyl-gruppen.

Hetarylamino: aromatische mono- oder polycyclische Reste, welche neben Kohlenstoffringgliedern zusätzlich ein bis vier Stickstoff-

- 15 atome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom enthalten können und welche über ein Stickstoffatom an das Gerüst gebunden sind.
- Die Angabe "partiell oder vollständig halogeniert" soll zum Aus20 druck bringen, daß in den derart charakterisierten Gruppen die
 Wasserstoffatome zum Teil oder vollständig durch gleiche oder
 verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein
 können.
- 25 Im Hinblick auf ihre biologische Wirkung sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen m für 0 steht.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen \mathbb{R}^1 für Methyl steht.

- 30 Daneben werden Verbindungen I bevorzugt, in denen \mathbb{R}^3 für Wasserstoff, Cyano, Cyclopropyl, Methyl, Ethyl, 1-Methylethyl oder CF_3 steht.
- 35 Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen \mathbb{R}^3 für Methyl steht.

Daneben werden Verbindungen I bevorzugt, in denen \mathbb{R}^3 für Cyano steht.

40 Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen \mathbb{R}^3 für Cyclopropyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen \mathbb{R}^3 für \mathbb{CF}_3 45 steht.

11

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^5 für Wasserstoff, Cyclopropyl, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, ggf. subst. Aryl oder Hetaryl steht.

5 Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen \mathbb{R}^5 für Methyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen \mathbb{R}^5 für Ethyl steht.

10

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen \mathbb{R}^5 für Iso-Propyl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R⁵ für Cyclo-15 propyl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^5 für CF_3 steht.

20 Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^5 für ggf. subst. Aryl oder Hetaryl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R⁵ für ggf. subst. Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl oder 25 Triazinyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^5 für ggf. subst. Furyl, Thienyl oder Pyrrolyl steht.

30 Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R⁵ für ggf. subst. Oxazolyl, Thiazolyl, Isoxazolyl, Isothiazolyl, Pyrazolyl oder Imidazolyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^5 für 35 ggf. subst. Oxdiazolyl, Thiadiazolyl oder Triazolyl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R⁵ für Phenyl steht, welches unsubstituiert ist oder ein oder zwei der folgenden Gruppen trägt: Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, Aminocarbonyl,

40 Aminothiocarbonyl, Halogen, $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Halogenalkyl$, $C_1-C_4-Alkoxy$, $C_1-C_4-Halogenalkoxy$, $C_1-C_4-Alkylamino$, $Di-C_1-C_4-Alkylamino$, $C_1-C_4-Alkylsulfonyl$, $C_1-C_4-Alkoxycarbonyl$, $C_1-C_4-Alkyl-aminocarbonyl$ oder $Di-C_1-C_4-Alkylaminocarbonyl$.

12

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^4 für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, Allyl, Arylakyl, Hetarylakyl, Aryloxyalkyl, Hetaryloxyalkyl, Aryl oder Hetaryl steht.

5

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^4 für $C_1 \cdot C_6 \cdot Alkyl$ steht.

Weitere bevorzugte Verbindungen I sind der WO 97/15,552 zu ent-10 nehmen.

Die in den erfindungsgemäßen Mischungen enthaltenen Verbindungen I zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere gegen 15 Pilze aus den Klassen der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten aus.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüse20 pflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

- 25 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten
- 30 an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide und Reis, Septoria nodorum an Weizen,
 Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen
 und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudo-
- 35 cercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis und Rasen, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-40 Arten.

Die Verbindung II ist als sogenannter Resistenzinduktor (d.h. gegen Krankheitsbefall immunisierender Wirkstoff) kommerziell erhältlich, d.h. II bringt keine direkte fungizide Wirkung, sondern

45 induziert in der behandelten Pflanze eine Resistent gegen Schadpilze. Verbindung III ist als Fungizid bekannt.

13

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II bis III ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder 5 wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen aus den Verbindungen I und mindestens einer Verbindung II bis III können gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt

10 angewandt werden und zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingestetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden 25 pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuk-30 kerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide und Reis, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia 35 oryzae an Reis und Rasen, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Bekämpfung von Pyricularia oryzae einsetzbar.

Die Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis 45 III können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei ge-

14

trennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor 5 allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,5 bis 3,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 10 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II bis III liegen entsprechend bei 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,005 bis 2 kg/ha, instesondere 0,01 bis 1,0 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

20

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis III durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor 25 oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen,
30 Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform 35 ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B.

40 durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cy-

15

wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

clohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel

- Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-,
 10 Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-,
 Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von
 Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Heptaund Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationspro-
- 15 dukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether,
- 20 Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

25

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis III oder der Mischung aus den Verbindungen I und mindestens einer Verbindung II bis III mit einem festen Träger-30 stoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

- Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid,
- 40 gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.
- 45 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis III bzw. der Mischung aus

16

den Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis III. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

5

Die Anwendung der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der

10 Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis III bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

15

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-20 Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
 - II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8
 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid,
- 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 30 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe,
 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mine ralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1
 - Mol Ricinusöl;

 V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der
- Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- 45 VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;

17

VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;

VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;

IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen
Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

 $W = (1 - \alpha) \cdot 100/\beta$

10

30

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds <u>15</u>, 20-22 (1967)] ermit-telt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

18 Colby Formel: $E = x + y - x \cdot y/100$

E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a

y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen Pyricularia oryzae (protektiv)

10

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "TaiNong 67" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Pyricularia oryzae inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24° C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener

25 Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Als Komponente a) wurde folgende Verbindung I' eingesetzt: 35

Die Ergebnisse der Versuche sind den nachstehenden Tabellen 1 und 45 2 zu entnehmen:

Tabelle 1:

	Bsp.	Wirkstoff	Konz. in ppm	Wirkungsgrad in % der unbeh. Kon-trolle
5	1V	ohne	(100 % Befall)	0
	2V	Verbindung I'	2,0	20
			0,5	0
	3V	Verbindung II	2,0	0
10			0,5	0
	4V	Verbindung III	2,0	0
			0,5	0

15 Tabelle 2:

	Bsp.	erfindungsgemäße Mischung (Konz. in ppm)	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*
	5	2 ppm I' + 2 ppm II	40	20
20	6	0,5 ppm I' + 0,5 ppm II	20	0
	7	2 ppm I' + 2 ppm III	50	20
25	8	0,5 ppm I' + 0,5 ppm III	25	0

* berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der beobachtete 30 Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

35

Patentansprüche

- Mischungen für den Pflanzenschutz, enthaltend als aktive Komponenten
 - a) Phenylessigsäurederivate der Formel I

in der die Substituenten und der Index die folgende Bedeutung haben:

X NOCH₃, CHOCH₃, CHCH₃;

Y O, NR

25

- R^1, R unabhängig voneinander Wasserstoff und C_1 - C_4 -Alkyl;
- R^2 Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_4 -Alkoxy;

30

- m 0, 1 oder 2, wobei die Reste R² verschieden sein können, wenn m für 2 steht;
- Wasserstoff, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogen-alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl;
 - R4, R6 unabhängig voneinander Wasserstoff,

C1-C10-Alkyl, C3-C6-Cycloalkyl, C2-C10-Alkenyl,

C2-C10-Alkinyl, C1-C10-Alkylcarbonyl,

C2-C10-Alkenylcarbonyl, C3-C10-Alkinylcarbonyl oder

C1-C10-Alkylsulfonyl, wobei diese Reste partiell

oder vollständig halogeniert sein können oder

einen bis drei der folgenden Gruppen tragen kön
nen: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino,

Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl,

Halogen, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl,

$$\label{eq:c1-C6-Alkylsulfonyl} \begin{split} &C_1-C_6-\text{Alkylsulfoxyl}\,,\\ &C_1-C_6-\text{Alkoxy}\,,\; &C_1-C_6-\text{Halogenalkoxy}\,,\; &C_1-C_6-\text{Alkoxy-carbonyl}\,,\; &C_1-C_6-\text{Alkylthio}\,,\; &C_1-C_6-\text{Alkylamino}\,,\\ &\text{Di-}C_1-C_6-\text{alkylamino}\,, \end{split}$$

5

10

15

20

C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminocarbonyl, C1-C6-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C1-C6-alkylaminothiocarbonyl, C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkenyloxy, C3-C6-Cycloalkyl, C3-C6-Cycloalkyloxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy und Hetarylthio, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C1-C6-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, $C_1-C_6-Alkylsulfoxyl$, $C_3-C_6-Cycloalkyl$, $C_1-C_6-Alkoxy$, $C_1-C_6-Halogenalkoxy$, $C_1-C_6-Alkyloxycarbonyl$, $C_1-C_6-Alkylthio$, $C_1-C_6-Alkylamino$, $Di-C_1-C_6-Alkyl-C_6$ amino, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, C1-C6-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C₁-C₆-Alkylaminothiocarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C2-C6-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio oder $C (=NOR^7) - A_n - R^8;$

30

25

Aryl, Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Hetaryl, Hetarylcarbonyl oder Hetarylsulfonyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, $C_1-C_6-Alkylsulfoxyl$, $C_3-C_6-Cycloalkyl$, $C_1-C_6-Alkoxy$, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_6 -Alkyloxycarbonyl, $C_1-C_6-Alkylthio$, $C_1-C_6-Alkylamino$, $Di-C_1-C_6-Alkylamino$ Alkylamino, C1-C6-Alkylaminocarbonyl, $Di-C_1-C_6-Alkylaminocarbonyl$, $C_1-C_6-Alkylaminothio$ carbonyl, Di-C1-C6-Alkylaminothiocarbonyl, C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl, Hetaryloxy oder

 $C (=NOR^7) - A_n - R^8;$

35

40

PCT/EP99/01917

40

45

R⁵ Wasserstoff,

C1-C6-Alkyl, C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkinyl, wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können oder 5 einen bis drei der folgenden Reste tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminocarbonyl, C1-C6-Alkylaminothiocarbonyl, 10 $Di-C_1-C_6-alkylaminothiocarbonyl, C_1-C_6-Alkyl-alk$ sulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfoxyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C_2-C_6 -Alkenyloxy, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_6 -Cycloalky-15 loxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Aryl, Aryloxy, Aryl-C₁-C₄-alkoxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₄-alkylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetaryl-C₁-C₄-alkoxy, Hetarylthio, Hetaryl-C₁-C₄-alkylthio, wobei die cyclischen Reste ihrerseits partiell oder vollstän-20 dig halogeniert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfoxyl, 25 C_3C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, $C_1-C_6-Alkoxycarbonyl$, $C_1-C_6-Alkylthio$, $C_1-C_6-Alkyl-C_6$ amino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminothiocarbonyl, 30 C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio und $C(=NOR^7)-A_n-R^8$; 35

C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Heterocyclyl, Aryl, Hetaryl, wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylsulfoxyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminothiocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminothiocarbonyl,

23

C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy;

wobei

5

A für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und wobei der Stickstoff Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl trägt;

10

- n 0 oder 1 bedeutet;
- R7 Wasserstoff oder C1-C6-Alkyl bedeutet und
- R8 Wasserstoff oder C1-C6-Alkyl bedeutet,

15

sowie deren Salze,

und

20 b) mindestens eine Verbindung der Formeln II bis III

25

30

- in einer synergistisch wirksamen Menge.
- Fungizide Mischung nach Anspruch 1, welche in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil die Verbindung I in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere
 Teil mindestens eine der Verbindungen II bis III in einem festen oder flüssigen Träger enthält.

- Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen, Böden, Flächen oder Räume mit einer fungiziden Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2 behandelt, wobei die Anwendung der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II bis III gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander erfolgen kann.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0,005 bis 1 kg/ha einer Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0.01 bis 1 kg/ha mindestens einer der Verbindungen II bis IV gemäß Anspruch 1 behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. _donat Application No PCT/EP 99/01917

A. CLASSIF IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N37/50,43:828,4	3:80)	•
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	tion and IPC	
B. FIELDS			
Minimum do	cumentation searched (classification system followed by classification $A01N$	in symbols)	
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent that so	uch documents are included in the fields se	arched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel-	evant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER 1 May 1997 (1997-05-01) cited in the application page 1 - page 4, line 7 page 218, line 1 - line 15 page 219, line 34 - page 221, lipage 232, table c, compounds clof use 3	HUBERT)	1-5
Y	WO 97 01277 A (CIBA GEIGY AG ;RUI WILHELM (CH); KNAUF BEITER GERTRI KUE) 16 January 1997 (1997-01-16 example B3(a), B3(b), B4, B9(a B9(b) page 1 - page 3, paragraph 4; c 1,6,12-15,18	JDE (DE);)) and laims	1-5
		-/ 	
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	I in annex.
' Special c	ategories of cited documents :	"T" later document muhlished after the inte	emational filing date
"A" docurr	nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance r document but published on or after the international	"T" later document published after the into or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention	n the application but neory underlying the
filing "L" docum which citation "O" docum other	date nent which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another ion or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or r means ment published prior to the international filling date but	 "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the difference of the cannot be considered to involve an it document is combined with one or ments, such combination being obvious in the art. 	at be considered to occument is taken alone claimed invention invention are the such docu- location of the such docu-
	than the priority date claimed	"&" document member of the same patern	
	e actual completion of the international search 22 July 1999	Date of mailing of the international se	saron Ispott
<u> </u>	d mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Authorized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Muellners, W	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. .ional Application No PCT/EP 99/01917

		PC1/EP 99/0191/
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30 April 1996 (1996-04-30) & JP 07 330512 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 19 December 1995 (1995-12-19) abstract	1-5
A	WO 97 11606 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); AMMERMANN EBERHAR) 3 April 1997 (1997-04-03) page 1 - page 4, line 22 page 10, table I.3B, compound Nr. I.3B-1 page 17, table I.3E page 31, line 24 - line 33; claims 1,8-10	1-5
A	EP 0 779 030 A (CIBA GEIGY AG) 18 June 1997 (1997-06-18) page 2, line 3 - line 56 page 3, line 29 - line 37	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. .ional Application No
PCT/EP 99/01917

					FCI/EF 99/01	
	tent document in search report		Publication date		nt family nber(s)	Publication date
WO	9715552	A	01-05-1997	AU CA CN CZ EP	9539324 A 7291596 A 2232374 A 1200726 A 9801243 A 0876332 A 9802578 A 320214 A 326509 A	24-04-1997 15-05-1997 01-05-1997 02-12-1998 16-09-1998 11-11-1998 01-02-1999 29-04-1999 28-09-1998
WO	9701277	Α	16-01-1997	CA CZ EP PL	690469 B 6358796 A 2220114 A 9704199 A 0836385 A 323674 A 9605513 A	23-04-1998 30-01-1997 16-01-1997 13-05-1998 22-04-1998 14-04-1998 30-12-1996
JP	07330512	Α	19-12-1995	NONE		
WO	9711606	A	03-04-1997	AU CA CN CZ EP HU PL SK	7128896 A 2230888 A 1200651 A 9800900 A 0862366 A 9900402 A 326085 A 38298 A	17-04-1997 03-04-1997 02-12-1998 12-08-1998 09-09-1998 28-05-1999 17-08-1998 04-11-1998
EP	0779030	A	18-06-1997	AU CA JP NZ TR US	7425596 A 2192416 A 9183702 A 299904 A 970484 A 5780469 A	19-06-1997 12-06-1997 15-07-1997 26-08-1998 21-06-1997 14-07-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

inte .donales Aktenzeichen PCT/EP 99/01917

		101721 33	, 01311
A. KLASS IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N37/50 //(A01N37/50,43:828,43	:80)	
Nach der I	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassi	fikation und der IPK	
B. RECH	ERCHIERTE GEBIETE		
Recherchi IPK 6	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole A01N)	
Recherchi	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen. sow	ait diese unter die recherchierten Gebiete	allen
Während	der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nar	me der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS V	VESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		T
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Υ	WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD; (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER H 1. Mai 1997 (1997-05-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 - Seite 4, Zeile 7 Seite 218, Zeile 1 - Zeile 15 Seite 219, Zeile 34 - Seite 221, Seite 232, Tabelle C, Verbindunger Seite 237-8, Anwendungsbeispiel 3	Zeile 24 n C1	1-5
Y	WO 97 01277 A (CIBA GEIGY AG; RUES WILHELM (CH); KNAUF BEITER GERTRUE KUE) 16. Januar 1997 (1997-01-16) Beispiele B3(a), B3(b), B4, B9(a) B9(b) Seite 1 - Seite 3, Absatz 4; Ansg 1,6,12-15,18	DE (DE); und	1-5
	eltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
Besond "A" Verd abe "E" älter Ann "L" Verd sch and soll aus "O" Verd ein "P" Verd det	ffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, or nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist es Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen meldedatum veröffentlicht worden ist ffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- einen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer einen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ugeführt) iffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, e Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht iffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach in beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	kann nicht als auf erfindenscher i alti werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichungen dieser Kategorie i diese Verbindung für einen Fachman &" Veröffentlichung, die Mitgiled derselbe	ht worden ist und mit der ur zum Verständnis des der s oder der ihr zugrundeliegenden eutung; die beanspruchte Erfindung lichung nicht als neu oder auf rachtet werden eutung; die beanspruchte Erfindung kkeit beruhend betrachtet itt einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und in nahellegend ist en Patentfamilie ist
Datum d	es Abschlusses der internationalen Recherche 22. Juli 1999	Absendedatum des internationalen R	нестнегспепрепсия
Name u	d Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Muellners, W	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. ..lonales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01917

		.P 99/0191/
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	In the Assessment Ma
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30. April 1996 (1996-04-30) & JP 07 330512 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 19. Dezember 1995 (1995-12-19) Zusammenfassung	1-5
A	WO 97 11606 A (BASF AG; BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); AMMERMANN EBERHAR) 3. April 1997 (1997-04-03) Seite 1 - Seite 4, Zeile 22 Seite 10, Tabelle I.3B, Verbindung Nr. I.3B-1 Seite 17, Tabelle I.3E Seite 31, Zeile 24 - Zeile 33; Ansprüche 1,8-10	1-5
A	EP 0 779 030 A (CIBA GEIGY AG) 18. Juni 1997 (1997-06-18) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 56 Seite 3, Zeile 29 - Zeile 37	1~5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Ints .iionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01917

		T 224	B 414	allo de al alec	Dobum dos
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokum	ent	Datum der Veröffentlichung		glied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9715552	Α	01-05-1997	DE	19539324 A	24-04-1997
			AU	7291596 A	15-05-1997
			CA	2232374 A	01-05-1997
			CN	1200726 A	02-12-1998
			CZ	9801243 A	16-09-1998
			EP	0876332 A	11-11-1998
			HU	9802578 A	01-02-1999
			NZ	320214 A	29-04-1999
			PL	326509 A	28-09-1998
WO 9701277	Α	16-01-1997	AU	690469 B	23-04-1998
			AU	6358796 A	30-01-1997
			CA	2220114 A	16-01-1997
			CZ	9704199 A	13-05-1998
			EP	0836385 A	22-04-1998
			PL	323674 A	14-04-1998
			ZA	9605513 A	30-12-1996
JP 07330512	Α	19-12-1995	KEIN	E	
WO 9711606	Α	03-04-1997	AU	7128896 A	17-04-1997
			CA	2230888 A	03-04-1997
			CN	1200651 A	02-12-1998
			CZ	9800900 A	12-08-1998
			EP	0862366 A	09-09-1998
			HU	9900402 A	28-05-1999
			PL	326085 A	17-08-1998
			SK	38298 A	04-11-1998
EP 0779030	 -	18-06-1997	AU	7425596 A	19-06-1997
			CA	2192416 A	12-06-1997
			JP	9183702 A	15-07-1997
			NZ	299904 A	26-08-1998
			TR	970484 A	21-06-1997
			US	5780469 A	14-07-1998